DAS VERHALTEN VON TROCKENEM CHLORKNALLGAS IM LICHT

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN

FAKULTÄT DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

VON

DR.-ING. FRITZ BERNREUTHER

AUS PYRAS

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 18. FEBRUAR 1932

TAG DER PROMOTION: 12. JULI 1933

53

REFERENTEN: PROF. DR. M. BODENSTEIN
PROF. DR. F. HABER

HERRN DR. PHIL. FRANZ SCHÜTZ

KÖLN-MARIENBURG

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533918_0131

Von verschiedenen Forschern ist angegeben worden, daß die photochemische Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ausbleibt, wenn die Gase weitgehend trocken sind, doch ist diese Angabe auch mehrfach angezweifelt worden[1]. Insbesondere hat Bodenstein die Vermutung geäußert, daß die lange Behandlung mit Phosphorpentoxyd die Gase nicht nur trockne, sondern auch mit Spuren flüchtiger Substanzen verunreinige, welche die Reaktionsketten abbrächen und die weitgehende Reaktionslosigkeit bewirkten. Diese Vermutung wurde — unbeabsichtigterweise — im hiesigen Institut bestätigt durch eine Untersuchung von E. Cremer[2], die, um das bei reichlicher Anwesenheit von Sauerstoff gebildete Wasser zu entfernen, Phosphorpentoxyd in das Reaktionsgefäß gab. Die Reaktion wurde dabei allerdings durchaus nicht völlig unterdrückt — das Gas blieb nur kurze Zeit in Berührung mit dem Pentoxyd —, aber es trat zu der Hemmung durch Sauerstoff, welcher die Wasserstoffatome abfängt, eine neue, welche die Chloratome verbrauchte und damit das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit vollständig änderte, wie nachher von Bodenstein und Unger[3] gezeigt wurde.

Aber die Frage der Reaktionslosigkeit trockener Gase schien eindeutig im positiven Sinne entschieden, als Coehn und Tramm die Trocknung ohne Anwendung von Phosphorpentoxyd durchführten, als Coehn und Jung zeigten, daß bei etwa 10^{-5} mm Wasserdampf eine Grenze liegt, die das reaktionslose Gebiet von dem der Reaktionsfähigkeit scheidet, und als Coehn und Heymer fanden, daß das trockene Gasgemisch, das sich im sichtbaren Licht nicht umsetzt, im ultravioletten mit einer, wenn auch sehr unsicher bestimmten Quantenausbeute von 2 Molen je Einstein reagiert[4].

Für den Mechanismus der »trockenen« Reaktion und noch mehr für den des Wassereinflusses auf die »feuchte« sind verschiedene Vorschläge gemacht

[1] Literatur bei Coehn und Tramm, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 458 (1923). Tramm, Z. phys. Ch. **105**, 356 (1923).

[2] E. Cremer, Z. phys. Ch. **128**, 285 (1927).

[3] Bodenstein und Unger, Z. phys. Ch. B **11**, 268 (1930).

[4] Coehn und Tramm, l. c. (1923). Tramm, Z. phys. Ch. **110**, 705 (1924). Coehn und Jung, Ber. d. D. Chem. Ges. **56**, 696. Heymer, Dissertation. Göttingen 1927.

worden, die man indes bis vor kurzem niemals gründlich an Hand des experimentellen Materials diskutiert hat. So entstand die vorliegende Untersuchung aus dem Wunsche, die Kinetik der »trockenen« Reaktion und insbesondere der im Grenzgebiet zu studieren, um aus dem Geschwindigkeitsgesetz Schlüsse auf den Mechanismus zu ziehen.

Während die Arbeit im Gange war, erschien eine Abhandlung von Franck und Rabinowitsch[1], in der aus Vorstellungen über den Bau des Chloratoms die Unmöglichkeit der heute meist angenommenen Atomkette gefolgert wurde und für die Rolle des Wasserdampfes Vorschläge gemacht wurden. Daß diese mit den an »feuchten« Gasen beobachteten Geschwindigkeitsgesetzen sehr wohl verträglich sind, ja daß die auf ihnen beruhende Folge der Teilreaktionen gewisse Vorzüge vor der Atomkette besitzt, hat bald danach Bodenstein gezeigt[2].

Wir möchten auf diese Darlegungen besonders hinweisen, um hervorzuheben, daß wir bei der Planung der vorliegenden Untersuchung und noch lange während ihrer Ausführung an die Reaktionslosigkeit trockener Gase geglaubt haben. Wir können demgegenüber als Ergebnis unserer Versuche vorwegnehmen, daß die Reaktionslosigkeit tatsächlich nicht auf Trocknung zurückzuführen ist, welche keine Ketten entstehen läßt, sondern auf Verunreinigungen, welche die Ketten abbrechen. Trockne Gase reagieren mit den gleichen Ausbeuten wie feuchte, und feuchte können durch Verunreinigungen, die mindestens in der einen Gruppe der Versuche von Coehn und Mitarbeitern nicht ausgeschlossen waren, auf sehr geringe Umsätze heruntergedrückt wurden.

Die Versuche, die zu diesem Ergebnis führten, wurden in fünf Gruppen ausgeführt. Gemeinsam war ihnen das Folgende: Alle Teile der Geräte waren vor dem Einbau gründlich mit Chromschwefelsäure oder Salpetersalzsäure und destilliertem Wasser gereinigt worden. Irgendwelche Hähne im trockenen Teil waren vollständig vermieden, sie waren durch Glasventile[3] oder durch Zerschlageventile[4] ersetzt. Der Wasserstoff wurde durch Diffusion durch eine Palladiumkapillare in die Apparatur eingefüllt und durch langes Stehen bei der Temperatur der flüssigen Luft (I, II, III) oder durch sehr langsames Strömen durch mehrere mit flüssiger Luft gekühlte Fallen (IV, V) getrocknet. Chlor wurde bei niedrigen Temperaturen fraktioniert, wobei in den einzelnen Versuchsgruppen etwas verschieden verfahren wurde. Beide Gase wurden auf diese Weise soweit wie irgend möglich von Sauerstoff befreit, um zu verhindern, daß dieser beim Kettenabbruch Wasser bildet. Zur

[1] Franck und Rabinowitsch, Z. f. Elektrochemie **36**, 794 (1930).
[2] Bodenstein, Trans. Faraday Soc. **27**, 413 (1931).
[3] Bodenstein, Z. phys. Ch. B **7**, 387 (1930).
[4] Bodenstein, Ber. d. D. Chem. Ges. **51**, 1640 (1918).

Entfernung des beim Evakuieren und Ausheizen der Apparaturen abgegebenen Wassers sowie zur Vermeidung einer Rückdiffusion von Quecksilber und Hahnfettdampf in dieselben wurde jeweils während der ganzen Dauer der Trocknung die in der Pumpleitung befindliche Ausfrierfalle mit flüssiger Luft gekühlt (ausgenommen aus besonderem Anlaß bei Gruppe IV).

Übersicht über die Untersuchung.

Über die fünf Versuchsgruppen wollen wir nun zunächst einen Überblick geben. In Gruppe I war Chlor durch Destillation und dann durch mehrfache Sublimation bei tiefer Temperatur getrocknet. Die Reaktionsgefäße waren kleine Röhrchen aus Quarzglas mit rechteckigem Querschnitt und kapillaren Stielen, in die erst Chlor und dann nach Ausfrieren desselben Wasserstoff eingelassen wurde. Sie wurden dann abgeschmolzen und unter dem Monochromator teils bei etwa 4360 Å, teils bei 3130 Å belichtet und danach über Jodkaliumlösung geöffnet und analysiert. Die Ausbeute betrug etwa 20000 Mole je Einstein[1]. (Ein Einstein $\mathbf{E} = 6.06 \times 10^{23}$ Quanten.)

Es erschien allenfalls denkbar, daß bei diesen Versuchen Wasserdampf eingeschleppt sein konnte durch Mitnahme von Eisstaub bei der Sublimation des Chlors, die sich nach Art des Leidenfrostschen Phänomens immer etwas stürmisch vollzieht, oder durch Reduktion des Quarzes beim Abschmelzen der wasserstoffgefüllten Kapillaren. Beides ist sehr unwahrscheinlich. Das Sublimieren des Chlors hatte bei den Versuchen von Coehn und Mitarbeitern das trockne Chlor geliefert, und eine Reduktion des Quarzes kann schwerlich mehr als die zur Schaffung einer monomolekularen Adsorptionsschicht nötige Menge Wasserdampf liefern, die in unseren Gefäßen 0.1 mm entspricht. Trotzdem schien es zweckmäßig, diese beiden Möglichkeiten auszuschalten. Das geschah bei den Versuchen der Gruppe II. Hier war das Reaktionsgefäß ein Quarzzylinder mit planen Stirnwänden, in dem die Umsetzung durch Abnahme der Lichtabsorption seitens des Chlors verfolgt werden sollte. Das Chlor wurde durch Destillation bei einer knapp über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur in sein Vorratsgefäß eingeführt, nachdem es vorher als Gas durch Erhitzen von etwaigen Chloroxyden befreit und als Flüssigkeit durch zwei Wochen langes Stehen über Aluminiumchlorid und mehrfaches Fraktionieren getrocknet war. Durch

[1] Die Quantenausbeuten sind nicht streng vergleichbar, da die Geschwindigkeit in diesen sauerstofffreien Gasen außer der absorbierten Lichtintensität noch der Konzentration des Wasserstoffs proportional ist (Bodenstein und Unger, Z. phys. Ch. B 11, 268 (1930); da es sich aber nur um halbquantitative Vergleiche handelt, sind deren Änderungen meist nicht berücksichtigt. Aus demselben Grunde wurde es auch für statthaft angesehen, die für die Absorption des Lichts maßgebende Chlorkonzentration einfach als lineares Mittel zwischen Anfangs- und Endwert anzusetzen und aus ihr und der eingestrahlten Energie mittels des Absorptionskoeffizienten die absorbierte zu berechnen.

fettfreie Ventile, die ganz aus Quarzglas bestanden, wurden die Gase ins Reaktionsgefäß eingelassen. Hier gab die erste Belichtung der ersten Füllung mit violettem Licht eine mäßig lebhafte Umsetzung, eine zweite eine stärkere, eine dritte eine noch geschwindere, so daß eine Verfolgung durch Abnahme der Absorption nicht möglich war, weil die durch die Umsetzung entstandene Erwärmung des Reaktionsgefäßes die Thermosäule stärker heizte als das eingestrahlte Licht. Eine zweite Füllung des Reaktionsgefäßes endete bei der ersten Belichtung mit einer Explosion, eine dritte ergab mit stark geschwächtem Licht Ausbeuten von 10^5 bis gegen 10^6 Molen je Einstein, wobei die Ausbeute durch Bestimmung des nach der Belichtung ausgepumpten Wasserstoffs vorgenommen wurde.

Bei diesen Messungen ist eine Anwesenheit von Wasserdampf im Reaktionsgefäß ausgeschlossen. Die bei den ersten Belichtungen auftretende Hemmung führen wir zurück darauf, daß vor den Chlorknallgasversuchen Messungen der Absorption, d. h. Belichtungen reinen Chlors, vorgenommen waren. Diese müssen durch Reaktion der Chloratome mit den Gefäßwänden dasselbe Siliziumchlorid erzeugt haben, das bei den Messungen von Unger[1] an sauerstofffreien Gasen die Ketten abgebrochen haben dürfte[2].

Die Frage der Wirkung der Vorbelichtung der Gefäße mit Chlor allein zu verfolgen, diente die Gruppe III. Hier waren die Reaktionsgefäße zylindrische »Kaninchen« von Jenaer Geräteglas, die in analoger Weise wie die kleinen Quarzkaninchen der Gruppe I gefüllt wurden — mit einigen Verbesserungen beim Fraktionieren des Chlors. Einige von diesen Gefäßen waren vorher mit reinem Chlor vorbelichtet worden. Alle gaben eine geringere Ausbeute als die bisherigen Versuche, um 1500 Mole je Einstein, aber diese war unabhängig davon, ob vorher in ihnen Chlor vorbelichtet war oder nicht.

Die Deutung sowohl für diese Gleichmäßigkeit wie für die geringeren Ausbeuten — die natürlich noch immer sehr weit über der für »trockene« Gase charakteristischen Reaktionslosigkeit liegen — dürfte in einer gegenüber den Quarzwänden stärkeren Reaktion der Chloratome mit den Glaswänden zu suchen sein.

Bei einem dieser Kaninchen wurde der eine kapillare Stiel, während das Chlor in dem anderen ausgefroren war, mit einer Wasserstoffflamme zwei Stunden lang erhitzt, so daß er langsam einfiel. Da die Trocknung das Wasser nur von der inneren Oberfläche des Glases entfernt, da ferner Wasser hierbei auch aus der wasserreichen Flamme hätte eindiffundieren müssen[3], so sind hierdurch sicherlich die geringen nach Coehn und Jung erforderlichen Mengen Wasser (5×10^{-10} g) eingeführt worden. Das so behandelte Röhrchen reagierte wie die anderen.

---

[1] Bodenstein und Unger, Z. phys. Ch. B 11, 268 (1930).
[2] Analoges hat Hertel, Z. phys. Ch. B 14, 443 (1931) beobachtet, allerdings nicht berichtet.
[3] Siehe Eitel, Chemie der Silikate 1929, S. 357.

In all diesen Versuchsreihen ist die Trocknung systematischer durchgeführt worden als in den Versuchen von Coehn und seinen Mitarbeitern. Wir sind dadurch zu der Überzeugung geführt worden, daß bei diesen nicht die Trocknung es war, die Reaktionslosigkeit vorgerufen hat, sondern Verunreinigungen, und zwar neben der Verunreinigung mit Fettdämpfen eine mit den Chloriden des Goldes und des Quecksibers, die bei Jung und Heymer durchaus nicht ausgeschlossen war. Wir haben daher in Gruppe IV den Apparat der Göttinger Forscher, der aus Thüringer Glas bestand, ungefähr nachgebaut, haben wie sie das Chlor aus Goldchlorid erzeugt, das natürlich nicht ausgeheizt werden konnte, haben wie sie den Druck mit einem Glasspiralmanometer gemessen, das auch nur schwach erwärmt werden konnte, und haben insbesondere wie sie die Ausfrierfalle zwischen Pumpe und Apparat nur zum Schluß mit flüssiger Luft gekühlt, so daß Fettdämpfe von den Hähnen, wie anzunehmen ist, und Quecksilber von der Pumpe, wie wir an der Umsetzung mit dem Goldchlorid sehen konnten, in die Apparatur eindiffundierten. Die Belichtung geschah mit gefiltertem violettem Licht, die Bestimmung des Umsatzes durch Messung des Wasserstoffdrucks nach Ausfrieren von Chlor und Chlorwasserstoff. Die Ausbeute betrug bei einem ersten Versuch 63 Mole je Einstein.

Bei einem zweiten Versuch wurde Chlor wie in den vorigen Versuchsgruppen erzeugt, aber es wurde in das Reaktionsgefäß eine kleine Menge amalgamierter Goldfolie gegeben, die mit Chlor vor dessen Einführung zur Reaktion gebracht wurde. Die Ausbeute war von ähnlicher Kleinheit und wurde nicht größer, als durch ein Zerschlageventil aus einem angesetzten Gefäßchen eine für einen Druck von 5×10^{-4} mm ausreichende Menge Wasserdampf eingelassen wurde.

Die Vermutung, daß nicht Trocknung, sondern Verunreinigung die Ursache der Reaktionslosigkeit ist, wurde dadurch zur Gewißheit. Wir haben nun noch den Einfluß verschiedener Metallchloride studiert in den Versuchen der Gruppe V. Die Reaktionsgefäße waren Kaninchen von Thüringer Glas, die parallel einander wie in Gruppe I gefüllt wurden, um dann unter dem Monochromator belichtet und durch Öffnen unter Jodkaliumlösung und Titration von Chlor und Chlorwasserstoff analysiert zu werden. Jedes zweite von ihnen war während der Füllung verbunden mit einem Gefäßchen, in dem beziehungsweise aus Quecksilber, Silizium und Gold das entsprechende Chlorid hergestellt werden konnte. Diese Gefäße waren zunächst noch durch je ein Zerschlageventil geschieden, wurden aber nach der Einfüllung des Chlors angeschlossen, so daß sich in ihnen die Chloride bildeten, um dann bei der Kondensation des Chlors in bescheidenen Mengen in die Reaktionsgefäße zu gelangen, die nun erst mit Wasserstoff gefüllt wurden.

Die metallfreien Gefäße gaben Umsetzungen bis 8×10^5 Molen je Einstein. Goldchlorid erniedrigte die Ausbeute auf $^1/_{1000}$, Quecksilberchlorid auf $^1/_3$, Siliziumchlorid (aus 3 mg Si, daher von etwa 20 mm Partialdruck) auf $^1/_{50}$. Bei einer zweiten Füllung waren die Gase von vornherein offensichtlich verunreinigt, die Ausbeute betrug nur etwa $^1/_{10}$ der früheren. Goldchlorid setzte sie noch kräftig herab, Quecksilberchlorid wirkte gar nicht, und Aluminiumchlorid, das diesmal an Stelle von Siliziumchlorid verwendet wurde, erhöhte mindestens in der ersten Hälfte des Versuchs die Geschwindigkeit des Umsatzes erheblich — wohl durch Bindung der gerade bei dieser Füllung merklich vorhandenen kettenbrechenden Verunreinigungen.

Bei einigen der metallfreien Röhrchen wurde der Druck beim Füllen im Verhältnis 5 : 2 : 1 geändert und dabei festgestellt, daß auch für die trockenen Gase die Geschwindigkeit durch dieselbe Gleichung sich beschreiten läßt, welche Bodenstein und Unger für sauerstofffreie Gase normalen Trocknungsgrades maßgebend gefunden hatten.

Im Anschluß an diese Arbeit haben wir noch einmal einen Versuch von Coehn und Heymer[1] mit einigen Modifikationen wiederholt, um den — heute wohl kaum noch nötigen — Nachweis zu erbringen, daß die Reaktion im Gasraum beginnt und nicht einer Wand dazu bedarf.

Das ist in großen Zügen das Ergebnis unserer Untersuchung; Wasser ist nicht nötig zum Zustandekommen der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, auch in den so einwandfrei scheinenden Versuchen von Coehn und seinen Mitarbeitern sind Verunreinigungen der Grund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit gewesen[2].

Wir glauben daher wieder in der im Prinzip von Nernst vorgeschlagenen Atomkette die beste Wiedergabe der gesamten Ergebnisse der photochemischen Kinetik des Chlorknallgases sehen zu sollen[3], natürlich mit der Maßgabe, daß nicht die von Nernst s. Z. ins Auge gefaßte Rekombination der Atome die Ketten abbricht, sondern Umsetzungen mit Sauerstoff, mit anderen Verunreinigungen, mit der Wand, an denen jedesmal ein einzelnes der Chlor- oder Wasserstoffatome beteiligt ist. Über einige Untersuchungen, die hierzu weiteres Material beibringen, soll bald berichtet werden.

Experimentelle Einzelheiten.

Mit dem Vorstehenden ist an sich alles Nötige über unsere Untersuchung gesagt. Aber da sie einen sehr viel umstrittenen Gegenstand behandelt,

---

[1] Coehn und Heymer, Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 1594 (1926).

[2] Dies gilt mit aller Bestimmtheit für die Versuche von Jung und von Heymer. Bei denen von Tramm können wir den Grund des verschiedenen Verhaltens der trockenen und feuchten Gase nicht angeben.

[3] Nernst, Z. f. Elektrochem. **29**, 385 (1918).

scheint es uns trotzdem notwendig, über die Durchführung der Versuche im einzelnen zu berichten. Wir wollen das an Hand schematischer Darstellung der Apparaturen tun, und zwar so kurz wie möglich. Der Interessent wird auch so die nötigen Informationen finden.

In den Skizzen der Apparate bedeutet I, II . . . ein durch flüssige Luft kühlbares Ausfriergefäß, ein Kreis mit $Z_{1,2}$ . . . ein Zerschlageventil, ein Querstrich mit 1, 2 . . . eine später abzuschmelzende Stelle der Leitung.

Gruppe I.

Prinzip: *RG* sind zehn Reaktionsgefäße aus Quarzglas 10 × 10 × 50 mm, oben durch 2 mm weite Kapillare an die Fülleitung *R* angeschlossen, unten in 0.6 mm weite Kapillaren ausgehend, die in gleicher Höhe enden. In diesen letzteren wird Chlor bis zu passender Höhe kondensiert, dann wird Wasserstoff eingeleitet und 15 abgeschmolzen. Belichten unter dem Monochromator vor der Thermosäule und Analyse nach der Belichtung soll die Umsetzung feststellen lassen.

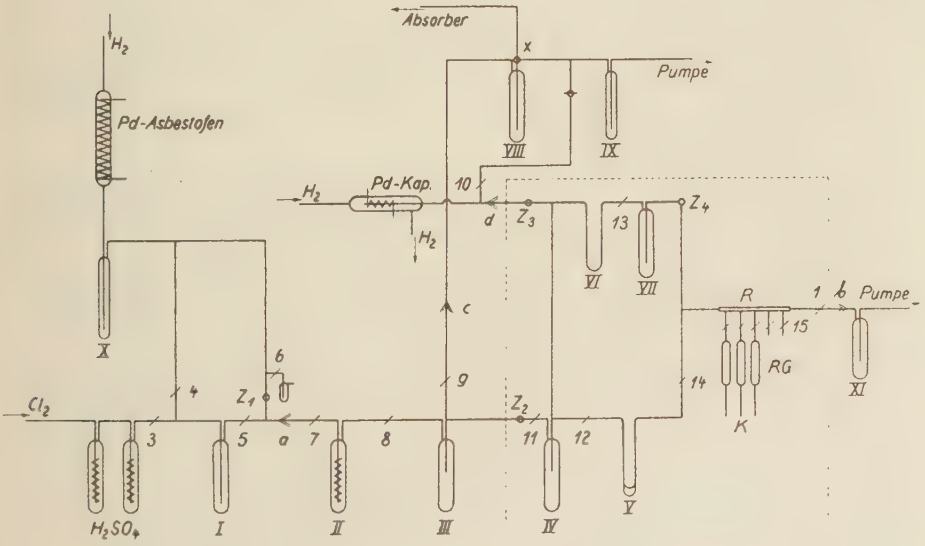

Fig. 1.

Ausführung: Der umrahmte Teil der Apparatur, der wie einige weitere Stücke aus Quarzglas besteht, wird 6 Tage lang ausgebacken, wobei der Schliff *b* durch »Abwischen« mit den Entladungen eines von Hand betrie-

benen Hochfrequenzinduktoriums (»Vakuumprüfer« der Sanitas G.m.b.H. Berlin N) öfters entgast wird. Nach Erkalten des geheizten Teils wird bei 1 abgeschmolzen.

Chlor strömt inzwischen aus einer Bombe durch Schwefelsäure über I, den Schliff Glas Quarz *a*, II, III, Schliff Quarz/Glas *c*, VIII, Dreiweghahn *x* in den Absorber; zwischen I und II mischt sich ihm etwas Wasserstoff bei, der im warmen Palladiumasbest von Sauerstoff, in *X* von Wasser befreit ist und vorher durch 6 entwichen war. Zweck des Wasserstoffzusatzes ist, zu verhindern, daß beim Kondensieren des Chlors Luft zurückgesaugt wird. 150 cc Chlor werden in I kondensiert, 3 wird abgeschmolzen, $^1/_5$ des Chlors durch Wasserstoff in den Absorber verdampft, $^3/_5$ nach II destilliert und hier nach Abschmelzen von 4 und 5 und Zerschlagen von Z_1 bei $-78°$ 2 Tage lang von Wasserstoff durchperlt zur Entfernung des Sauerstoffs. Jetzt werden VIII und IX gekühlt, *x* umgestellt, so daß der Wasserstoff zur Pumpe geht. 7 wird abgeschmolzen und das Chlor in II ($-78°$) über III, VIII und IX abgepumpt. II wird auf $-100°$ gebracht, III in flüssige Luft, Chlor destilliert nach III, 8 wird abgeschmolzen und, nachdem noch etwas Chlor aus III nach VIII und IX destilliert ist, auch 9. Chlor wird nun nach Zerschlagen von Z_2 teilweise nach IV und dann nach V destilliert und 11 bzw. 12 abgeschmolzen.

Inzwischen ist auf der Wasserstoffseite der Raum zwischen der Palladiumkapillare[1] und Z_3 durch Pumpen und »Abwischen« mit der Entladeröhre entgast worden. Durch Heizen der Pd-Kapillare bei abgeschalteter Pumpe wird die Geschwindigkeit des Durchtritts des Wasserstoffs annähernd ermittelt — um danach später geeigneten Fülldruck des Wasserstoffs zu erhalten —, dann nochmals abgepumpt, 10 abgeschmolzen, VI und VII gekühlt, Z_3 zerschlagen, und die Pd-Kapillare so lange geheizt, bis in VII eine geeignete Menge Wasserstoff (600 mm) gesammelt ist. 13 wird abgeschmolzen, VII steht 24 Stunden in flüssiger Luft zum Ausfrieren des Wassers.

Jetzt werden die unteren Kapillaren der Reaktionsgefäße durch Kühlen mit festem Chlor gefüllt, danach durch Zerschlagen von Z_4 Wasserstoff eingelassen und die Kapillaren der Kaninchen bei 15 abgeschmolzen. Dabei läßt man sie nur eben zusammenfallen, um zu starke Erhitzung von $SiO_2 + H_2$ zu vermeiden und schneidet sie unterhalb *R* ab.

Die Belichtung erfolgte unter einem Monochromator mit Quecksilberlampe von Heraeus, deren ausgeblendete Strahlung mit der von Kornfeld[2] beschriebenen Thermosäule gemessen wurde. Eine Verfolgung der Abnahme der Absorption sollte eine Verfolgung der Reaktion liefern, die zum Schluß

[1] Ihre Form ist beschrieben bei Bodenstein und Unger, Z. phys. Ch. B **11**, 268 (1930).
[2] Kornfeld, Z. wiss. Photogr. u. Photophys. **21**, 66 (1921).

durch Titration kontrolliert werden sollte. Aber die Umsetzungen waren so geschwind, daß von einer Ausführung des Planes keine Rede sein konnte. Die Beobachtungen waren:

Tabelle 1.

Nr.	λ Å	I_0 erg/sec	Dauer Sekunden	Ergebnis: Millimole Cl_2	H_2	HCl
1	4360	5300	Verpuffung ohne Gefäßzertrümmerung			
2	4360	1740	180	0.024	0.000	0.208
3	4360	293	5420	0.015	0.010	0.234
4	3130	134	750	0.029	0.005	0.232

Ein fünftes Röhrchen wurde nur durch Messung der Galvanometerausschläge verfolgt und gab mit $I_0 = 160$ erg/sec bei 3130 Å die in Fig. 2 wiedergegebene Kurve.

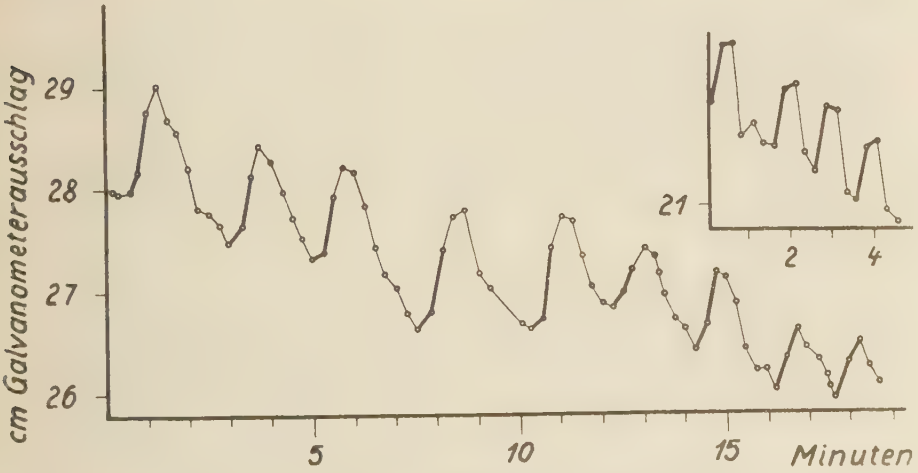

Fig. 2. Dick ausgezogen. Belichtung, schwach: dunkel.

Sowohl die analytischen Bestimmungen wie die Galvanometerausschläge deuten auf starke Umsetzung: Diese letzteren sind im Anfang trotz des stark absorbierenden Chlors größer als nachher, wo alles verbraucht ist, und ihre Steigerung setzt sich nach dem Abschalten des Lichts fort — beides Folgen der Reaktionswärme. Nach sechsmaliger Belichtung von je 30″ ist die Reaktion zu Ende. Unter der — viel zu ungünstigen — Annahme, daß alles auffallende Licht vom Chlor absorbiert wurde, bedeutet das, daß 3×10^{3} Erg $= 4 \times 10^{15}$ Quanten $= 10^{-8}$ E etwa 2×10^{-4} Mole HCl geliefert haben,

eine Ausbeute von 2×10^4 Molen je Einstein. Ähnliche Werte liefern die Röhrchen 4 und 3 — das Gas reagierte also wie recht gutes von normaler Feuchtigkeit.

Gruppe II.

Prinzip: Das Reaktionsgefäß *R*, ein Quarzglaszylinder von 9.5 cm Länge und 6 cm Durchmesser mit planen Stirnflächen, steht durch drei Ventile aus Quarzglas in Verbindung mit dem Vorrat von flüssigem Chlor, von gekühltem Wasserstoff und mit der Pumpe. Es wird evakuiert, mit beiden Gasen zu passenden Drucken gefüllt und von der Stirnseite her mit gefiltertem violettem Licht belichtet. Die Umsetzung sollte an der Abnahme der Absorption durch das Chlor gemessen werden. Da sie zu schnell erfolgte, wurde sie durch behelfsmäßige Bestimmung des nach dem Versuch abgepumpten Wasserstoffs ausgeführt.

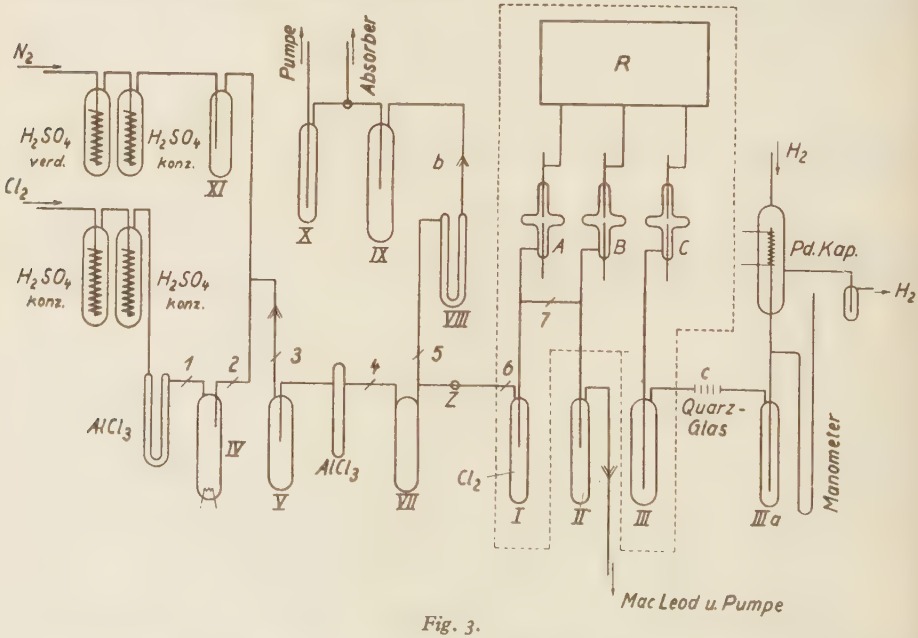

Fig. 3.

Ausführung: Die umrahmten Teile, ganz von Quarzglas, werden 6 Tage lang ausgebacken, das Reaktionsgefäß in einem Ofen stehend, die übrigen Teile durch häufiges Erhitzen mit dem Brenner.

Chlor aus einer Bombe passiert ein Rohr von 500° zur Zersetzung etwaiger Oxyde, wird mit Schwefelsäure gewaschen, passiert erwärmtes Aluminiumchlorid und nimmt von diesem etwas mit nach IV, wo 200 cc Chlor kondensiert werden. Abschmelzen bei 1. Durch einen am Boden von IV be-

findlichen, natürlich mit Glas überzogenen Heizdraht werden 50 cc langsam über V, VII, VIII, IX in den Absorber destilliert, unter Zumischung von Stickstoff (an Stelle von Wasserstoff bei Gruppe I, um nicht immer im Dunkeln arbeiten zu müssen). Dieser ist in einer Druckbombe durch Kupfer und Ammoniak von Sauerstoff befreit[1] und mit verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und in XI durch Kühlung getrocknet. Kühlen von V läßt 100 cc Chlor dort kondensieren. Bei 3 wird abgeschmolzen und durch VII, VIII, IX, X gepumpt, während V auf $-110°$ gebracht wird. In dem so entstandenen Strom verdünnten Chlors wird $AlCl_3$ aus dem Gefäß zwischen V und VII nach VII und teilweise nach VIII sublimiert. VIII und VII werden mit flüssiger Luft gekühlt, Chlor aus V nach VII destilliert, bei 4 abgeschmolzen und durch weiteres Pumpen das Chlor in VII entgast. Dann wird bei 5 abgeschmolzen, und das Chlor steht nun 14 Tage in VII über $AlCl_3$, meist bei $-78°$, gelegentlich bis $-33°$ erwärmt oder auf $-180°$ gekühlt.

Inzwischen wird der übrige Teil des Apparats aufgebaut und, soweit umrahmt, ausgebacken. Über die hierzu nötige Form der Ventile wird nachher das Nötige mitgeteilt werden. Wasserstoff wird durch die Pd-Kapillare in III eingelassen bis zu einem am Quecksilbermanometer abgelesenen Druck, wobei IIIa das Hauptgefäß III vor Quecksilberdampf schützt. Einlassen und Auspumpen von Wasserstoff ist vor dem Ausbacken mehrmals vorgenommen worden, um etwa zwischen Quecksilber und Glas haftende Luft zu entfernen. Quarz und Glas sind hier durch ein Übergangsrohr *c* verschmolzen.

Jetzt wird noch Chlor nach Zerschlagen von *Z* von VII nach I überführt, und zwar bei der ersten Füllung des Apparats von $-110°$ auf $-180°$ [sublimiert] bei der zweiten nach der Explosion von $-97°$ auf $-102°$ [destilliert] und 6 und 7 abgeschmolzen. Öffnen des Ventils *A* füllt *R* mit dem durch die Temperatur von I definierten Chlordruck, Öffnen von *C* mit Wasserstoff zum Gesamtdruck, der am Manometer abgelesen wird.

Zur Belichtung wird das Licht, das aus der Stirnfläche einer Quecksilberlampe von Heraeus austritt, mit einer Quarzlinse schwach konvergent gemacht und durch 6 mm Bleiglas und 2 cm Jod in Tetrachlorkohlenstoff (0.8 g in 100 cc) gefiltert, wobei außer Rot und Ultrarot nur das Gebiet um 4050 Å sehr rein hindurchgeht. Die Anteile beider Gebiete wurden so ermittelt: Wärmestrahlen und 4050 Å zusammen geben einen bestimmten Galvanometerausschlag bei leerem Gefäß; eine Füllung des letzteren mit Chlor vermindert ihn, und zwar um einen Betrag, der einerseits der Differenz der Galvanometerausschläge entspricht, andererseits aus Chlordruck, Weg-

[1] v. Wartenberg, Z. f. Elektrochemie **36**, 295 (1930).

länge und Absorptionskoeffizient berechnet werden kann. So ergibt sich als Anteil des Violett 30% der gesamten Strahlung.

Die Systeme Lampe und Filter auf der einen Seite, Thermosäule auf der anderen sind miteinander fest verbunden in einem lichtdichten Kasten montiert, der auf Schienen gegen Anschläge gleitend so verschoben werden kann, daß das Licht durch das Reaktionsgefäß geht oder daneben vorbei. Man hätte so gut die Absorptionsabnahme messen können, und in der Tat schien die Reaktion jetzt so langsam zu verlaufen, daß die Absorption meßbar war. Eine Füllung von 310 mm Cl_2 + 224 mm H_2 brauchten bei einem I_0 von 4400 erg/sec (4050 Å) 11000 sec, um nahezu zum Stillstand zu kommen. Eine rohe Bestimmung des Wasserstoffs durch Überführen in den Vorvakuumraum der Quecksilberpumpe und Bestimmung des dort erhaltenen Druckes ergab einen Rest von 5—10 mm.

Aber der zweite Versuch brauchte zur Erzielung des gleichen Ergebnisses nur noch 2400 Sekunden, ein dritter 300, und bei einem vierten gab es eine Explosion, die das wertvolle Reaktionsgefäß zersprengte.

Für eine Wiederholung der Versuche wurde das Licht durch zwei Neutral-Grau-Filter von Schott und Genossen so geschwächt, daß das Violett nur noch 220 erg/sec betrug. Aber auch mit diesem schwachen Licht (auf eine Fläche von 13 cm²) verlief die Reaktion jetzt so geschwind, daß, wie bei Gruppe I, eine starke Heizung durch die Reaktionswärme sich der Wirkung der Strahlung auf die Thermosäule überlagerte, diese um das Vielfache übertreffend.

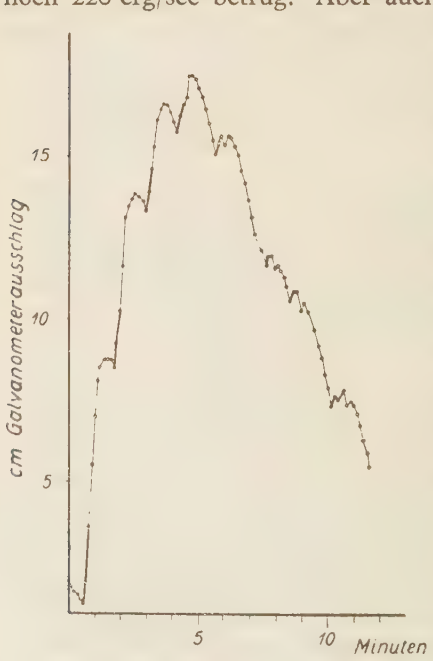

Fig. 4. Dick ausgezogen: Belichtung, schwach: dunkel.

Eine typische Kurve dieser Versuche zeigt Fig. 4. Nach vier Belichtungen von je 30″ ist die Reaktion, die mit 270 m Cl_2 und 235 mm H_2 begann, im wesentlichen zu Ende. Von den 220 erg/sec einfallenden violetten Lichtes sind dabei im Anfang bei p_{Cl_2} = 270 mm 80% absorbiert worden. Rechnen wir mit einer sehr hoch gegriffenen mittleren Absorption von 50%, so sind $0.5 \times 220 \times 120 = 1.3 \times 10^5$ erg absorbiert worden oder 2×10^{16} Quanten $= 3 \times 10^{-8}$ **E**. Der Umsatz beträgt in 270 cc etwa 500 mm HCl oder 7×10^{-3} Mole, die Ausbeute daher 2×10^5 Mole/**E**, ein Wert, der zu den größten gehört, die bisher beobachtet sind.

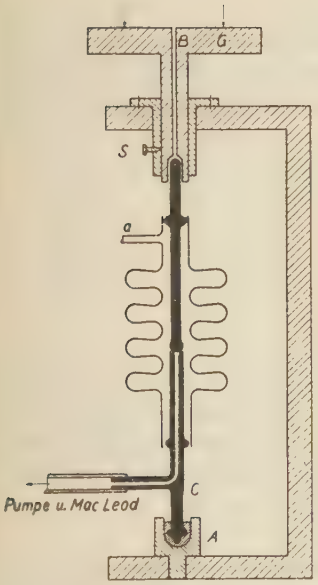

Fig. 5.

Von einer Hemmung der Reaktion ist daher nichts mehr zu bemerken. Die beim Beginn dieser Gruppe II auftretenden führen wir darauf zurück, daß in dem Gefäß vor den Geschwindigkeitsmessungen mit reinem Chlor Absorptionsmessungen gemacht worden sind, die einen Staub von irgendwelchem Siliziumchlorid erzeugt haben dürften.

Anhangsweise noch ein Wort über die Ventile: Quarz ist spröder als Glas und fließt bei Zimmertemperatur gar nicht. Sitz und Kegel — der übrigens zweckmäßig jetzt als Kugel geschliffen wird — müssen daher besonders sorgfältig geschliffen werden und gut koaxial zueinander stehen. Fig. 5 zeigt das Ventil im Prüfstand. Der untere Teil ist bei *A* mit Woodmetall eingegossen, der obere durch das Metallstück *G* fixiert. Die Bohrung *B* erlaubt, die koaxiale Stellung beider Teile beim Durchblicken zu begutachten. Das Metallstück *G* ist mit 15 kg belastet, während die Dichtigkeit des Verschlusses mit Pumpe und McLeod geprüft wird. Wenn diese befriedigt, wird *G* durch die Schraube festgeklemmt und der vorher lose übergezogene Mantel mit den federnden Aufblasungen und der Gaszuführung *a* an die Verdickungen von Stab und Rohr angeschmolzen. Die gezeichnete Form des Ventils erlaubt, während die Enden oben und unten im Metallhalter fixiert sind, die gasführenden Teile auszubacken.

Gruppe III.

Die Besonderheit dieser Gruppe, bei der Kaninchen von etwa 50 cc aus Jenaer Geräteglas verwendet wurden, war neben einer unwesentlichen Änderung des Absiedens des Chlors zur Entfernung des Sauerstoffs nur, daß einige der Gefäßchen vorher mit reinem Chlor gefüllt intensiv belichtet, dann ausgepumpt und nun erst mit den anderen gemeinsam gefüllt wurden.

Im übrigen wurde die Reinigung des Chlors und des Wasserstoffs ganz ähnlich wie bei Gruppe II ausgeführt und ihre Einführung in die Reaktionsgefäße wie bei Gruppe I. Es ist daher hier nur nötig, die Ergebnisse im einzelnen aufzuführen, was in folgender Tabelle 2 geschieht.

Die ersten sechs Säulen enthalten die unmittelbaren Messungen. Aus Cl_2, H_2 und HCl kann man die Anfangs- und die mittleren Konzentrationen von Cl_2,

Tabelle 2.

Nr.	I_o erg/sec	t sec	Millimole am Ende			E_{abs} $\times 10^7$	Mole HCl/E_{abs}	
			Cl_2	H_2	HCl		gefunden	für 380 mm H_2
1	900	1170	0.935	0.482	0.450	1.1	4600	7000
3	950	18300	0.680	0.156	1.010	16.4	600	1400
4	1200	5500	0.985	0.357	0.600	5.2	1100	2100
5	580	54000	0.555	0.101	1.284	64.7	200	440
6	750	5200	0.167	0.500	0.506	3.0	2100	3200
7	75c	3270	0.960	0.540	0.380	2.5	1600	2400
8	830	5100	1.002	0.502	0.446	4.2	1000	1700

von HCl und Cl_2 berechnen, die für Cl_2 in der Gegend von 26 bzw. 20, für H_2 bei 15 bzw. 12 bis 9 Millimolen im Liter liegen. Mit einer mittleren Absorption von etwa $^1/_3$ des $I_o t$ ist dann **E** absorbiert berechnet, HCl/$\mathbf{E}_{abs}$, die gemessenen Ausbeuten, gibt die vorletzte Säule, und die letzte Säule endlich diese Größe vermehrt im Verhältnis $20:(H_2)_{mittel}$, d. h. berechnet für $^1/_2$ Atm. Wasserstoffdruck.

Röhrchen 2 verunglückte. Die anderen geben bescheidene Ausbeuten, die ziemlich schwanken und ersichtlich bei fortschreitendem Umsatz abnehmen — beides spricht für Wirkung der Wand —, aber doch immer noch weit über denen der trockenen Gase liegen. Die, wenn auch primitive, so doch sicherlich wirksame Anfeuchtung des Gases, die mit dem Röhrchen 8 vorgenommen wurde (s. oben S. 336) ergibt keine Vermehrung des Umsatzes.

Gruppe IV.

Prinzip: Ein zylindrisches Reaktionsgefäß wird mit Chlor und Wasserstoff nacheinander gefüllt; der Gesamtdruck wird bei Zimmertemperatur an einem gläsernen Spiralmanometer gemessen, der des Wasserstoffs nach Ausfrieren des Chlors. Diese Art der Messung gibt auch den Fortschritt der Reaktion an.

Der Zweck der Versuche war eine Nachahmung derer der Coehnschen Schule einschließlich einiger Unvollkommenheiten derselben.

Zwei etwas abweichende Anordnungen wurden benutzt. In Fig. 6 ist in einem Kölbchen Au aus mehrmals fraktioniertem Chlor und fein verteiltem Gold (aus $AuCl_3$ durch Erhitzen gewonnen) Goldchlorid hergestellt. Dies Kölbchen wird bei 1 an die übrige Apparatur angesetzt. Diese wird vier Tage lang ausgepumpt und, soweit angängig, mehrfach ausgeheizt — Au darf dabei gar nicht, das Spiralmanometer *M* nur vorsichtig erhitzt werden. Die Falle III vor der Pumpe wird dabei, wie in Göttingen, erst am Ende der Periode gekühlt. Vom Chlor wird nun durch Erhitzen von Au zunächst ein kleiner Teil

nach III sublimiert, dann bei 2 und 4 abgeschmolzen. Nunmehr wird die Hauptmenge nach II sublimiert und bei 1 abgeschmolzen und schließlich von diesem Sublimat der größere Teil nach *R* sublimiert und bei 3 abgeschmolzen. Endlich tritt Wasserstoff ein durch die Palladiumkapillare Pd, die gekühlten

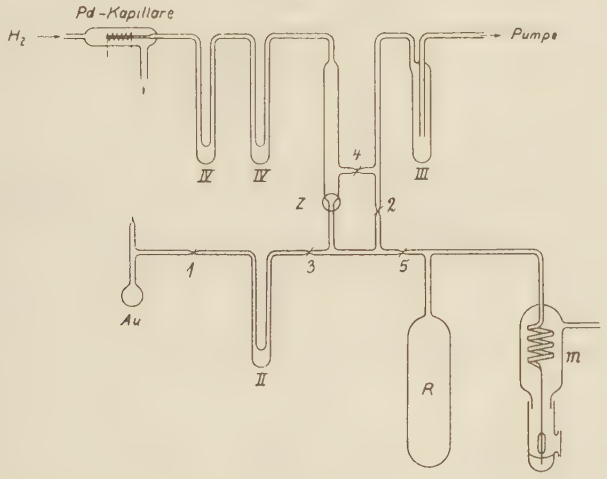

Fig. 6.

Fallen IV, IV und das hierzu geöffnete Zerschlageventil *Z*, bis sein Druck am Manometer hinreichend groß erscheint. Erwärmen des Reaktionsgefäßes auf Zimmertemperatur läßt den Gesamtdruck messen.

Belichtet wird mit einer 200 Wattlampe in 30 cm Abstand durch eine 5 cm dicke Schicht von 20prozentiger Kupfernitratlösung und 2 cm einer 0.4prozentigen Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff, $\lambda = 4050$ Å, praktisch ohne Rot und Ultrarot. Die Intensität des auffallenden Lichtes wird an einer Thermosäule von 1.4×6.0 cm² Fläche gemessen und auf die Fäche von 36 cm² des Reaktionsgefäßes (von 3 cm Durchmesser und 95 cm² Inhalt) umgerechnet, unter Berücksichtigung der Entfernungen von 17 cm (Thermosäule) und 12 cm (Reaktionsgefäß). Das Ergebnis gibt

Tabelle 3.

Zeit Stunden	$[Cl_2]$ mm	$[H_2]$ mm	Mole HCl	I_o erg/sec	$[Cl_2]$ Mittel Millimole/l	abs. Energie		Mole HCl $E_{abs.}$
						erg	Einstein	
0	250	350	7.0×10^{-4}	2300	11.5	3.5×10^{-7}	1.1×10^{-5}	63
15.5	180	280						

Bei diesem Versuch wurde beobachtet, daß während des Evakuierens Quecksilber aus der Pumpe an das Goldchlorid gelangte und mit diesem

reagierte. Daß der Apparat auch mit Fettdämpfen von den Pumpenhähnen verunreinigt wurde, ist daher durchaus wahrscheinlich. Auf der anderen Seite ist die Trocknung sehr viel weniger gründlich als bei den Versuchen der Reihen I—III. Die Wahrscheinlichkeit, daß nicht Trocknung, sondern Verunreinigung der Grund der geringen Ausbeute war, war daher sehr groß.

Beim zweiten Versuch dieser Gruppe wurde nicht das Chlor aus Goldchlorid entwickelt, es wurde vielmehr wie in der Gruppe I—III nach mehrfacher Fraktionierung in elementarer Form eingeführt. Aber vorher war in das Reaktionsgefäß eine kleine Menge amalgamierter Goldfolie getan worden, die dort nach dem Einfüllen des Chlors mit diesem zur Reaktion gebracht wurde. Außerdem war neben dem Reaktionsgefäß, durch ein Zerschlageventil getrennt, ein Gefäßchen angefügt, dessen Volum etwa $^1/_{10}$ von dem des Reaktionsgefäßes war, und das mit Wasserdampf von etwa 5×10^{-3} mm (aus Eis von $-62°$) gefüllt war. Nach Zerschlagen des Ventils konnte durch abwechselndes Kühlen und Wiedererwärmen des Reaktionsgefäßes — bei ständig im untersten Teil desselben kondensiertem Chlor — dieses Wasser im wesentlichen in das Reaktionsgefäß überführt werden, dort etwa 5×10^{-4} mm Druck annehmend.

Ein Versuch ohne Wasser verlief sehr ähnlich dem ersten. 35 Minuten Belichtung mit 2300 erg/sec gaben bei 510 mm Chlor und 280 mm Wasserstoff eine Bildung von etwa 22 mm Chlorwasserstoff: 1.1×10^{-4} Mole H Cl, erzeugt durch 4.8×10^6 auffallende, 2.6×10^6 absorbierte erg oder 9×10^{-7} **E** entsprachen einer Ausbeute von 120 Molen H Cl je Einstein.

Das Gefäß wurde nun mit weißem Licht eine Zeitlang belichtet, bis nur noch 140 mm H_2 und 370 mm Cl_2 vorhanden waren. Dann wurde der Wasserdampf eingeführt und nun wieder mit Violett belichtet. 40 Minuten mit $I_0 = 2300$ erg/sec ließen 5.5×10^6 erg auffallen, 2.3×10^6 erg $= 7.2 \times 10^{-7}$ Einstein absorbieren und erzeugten etwa 10 mm H Cl $= 5.0 \times 10^{-5}$ Mole H Cl, entsprechend einer Ausbeute von etwa 70 Molen je Einstein.

Auf einen Wasserstoffdruck von einer halben Atmosphäre umgerechnet, ergeben diese Messungen

Tabelle 4.

Nr.	Ausbeute	H_2 Druck	Ausbeute für 380 mm H_2
1	63	315	76
2 ohne H_2O	120	275	170
2 mit H_2O	70	137	194

Die Behandlung des in normaler Weise erzeugten Chlors mit Gold- und Quecksilberchlorid im Reaktionsgefäß bewirkt also eine ähnlich bescheidene Aus-

beute wie die Erzeugung des Chlors aus Goldchlorid; und ein Wasserzusatz verbessert sie durchaus nicht.

Der Schluß ist daher unabweisbar, daß nicht die Trocknung die geringe Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen hat, sondern die Verunreinigung mit den Chloriden des Golds oder des Quecksilbers und daneben wohl auch mit dem Fett der Hähne nächst der Pumpe.

Das Verhalten einiger Metallchloride wurde daher näher studiert in den Versuchen der

Gruppe V.

Prinzip: Chlor wird wie bei Gruppe I in den kapillaren Stielen von Kaninchen kondensiert, diese dann mit Wasserstoff gefüllt, abgeschmolzen, unter dem Monochromator belichtet und analysiert. In Parallelversuchen werden dem Chlor die Chloride von Al, Hg, Au, Si zugesetzt und die so gefüllten Gefäße analog behandelt.

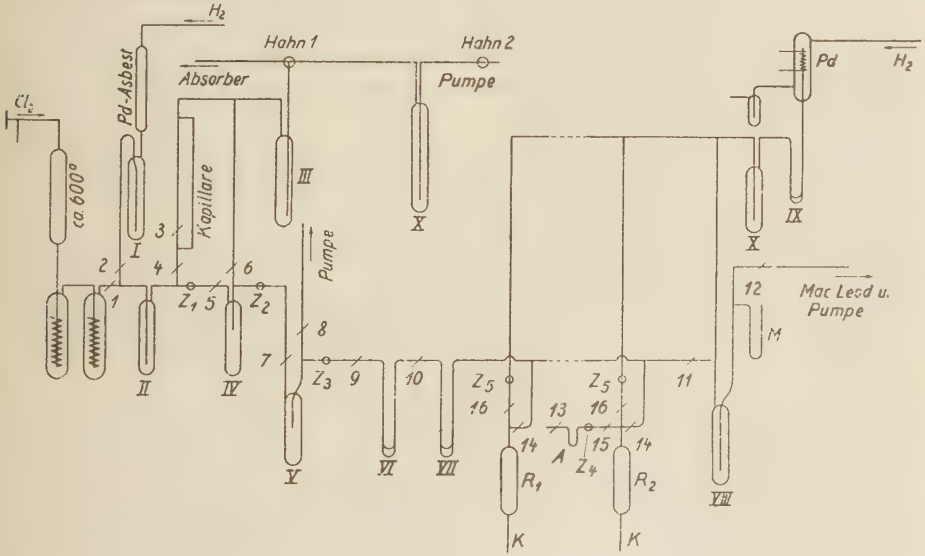

Fig. 7.

Ausführung: Chlor aus der Bombe wird erhitzt, mit Schwefelsäure gewaschen, mit einem schwachen Strom reinem trockenen Wasserstoff gemischt in II bei — 78° kondensiert. Abgeschmolzen bei 1 und 2. II wird auf — 100, III auf — 185° gekühlt, das Chlor in II durch Pumpen über III entgast und teilweis nach III destilliert. 3 wird abgeschmolzen, II auf — 35° erwärmt und $^2{}_3$ des Chlors durch die Kapillare nach III destilliert. Abschmelzen bei 4. Inzwischen ist IV ausgeheizt und evakuiert worden. Z_1 wird zerschlagen, $^2/_3$ des

in II verbliebenen Chlors von $-110°$ nach $-178°$ nach IV destilliert, 5 und 6 abgeschmolzen. Wieder ist inzwischen V ausgebacken worden; Zerschlagen von Z_2 und geeignete Temperierung von IV und V läßt Chlor großenteils nach V destillieren — ein kleiner Vorlauf geht über 8 zur Pumpe. 8 wird abgeschmolzen, Z_3 zerschlagen, wieder ein Teil des Chlors in das inzwischen samt der übrigen Apparatur ausgebackene VI destilliert, 9 abgeschmolzen, Chlor nach VII destilliert, ein kleiner Teil zurück nach VI genommen, 10 abgeschmolzen.

Mit diesem Chlor werden die kapillaren Stiele der Reaktionsgefäße gefüllt, die nebeneinander an der Leitung zwischen VII und 11 hängen. Die Hälfte von ihnen, in der Zeichnung repräsentiert durch R_2, trägt die Zweigleitung $15\,Z_4\,A\,13$. Diese ist bei A gefüllt mit einigen Milligrammen der Metalle Au, Al, Hg, Si; diese sind durch 13 entgast worden unter Erhitzen bzw. (Hg) unter Bestreichen mit der Entladungsröhre, worauf die Stellen 13 abgeschmolzen worden sind. Diese Seitenteile fehlen in den Reaktionsgefäßen R_1.

Nach dem Kondensieren des Chlors in den Kapillaren K werden die Stellen 14 abgeschmolzen, die Ventile Z_4 zerschlagen, die Kapillaren auf Zimmertemperatur erwärmt und die Metalle durch Erwärmen mit Chlor zur Reaktion gebracht. Wiederkühlen der Kapillaren kondensiert das Chlor und mit ihm die Metallchloride in ihnen.

Inzwischen ist X in derselben Weise wie früher mit trockenem Wasserstoff gefüllt worden. Zerschlagen von Z_5 führt ihn in die Reaktionsgefäße, die nun bei 16 endgültig abgeschmolzen werden.

Die Belichtung erfolgte unter dem Monochromator mit 4050 Å wie bei Gruppe I, die Analyse ebenfalls wie dort.

Die Versuche wurden in zwei Füllungen ausgeführt, bei der ersten mit Hg, Si, Au; bei der zweiten mit Al, Hg, Au. Das Ergebnis gibt Tabelle 5 wieder.

Tabelle 5.

Nr.	Zusatz	$[Cl_2]$ anfänglich	$[H_2]$ anfänglich	[HCl] Ende	I_o erg/sec	E_{abs}	Mole HCl / E_{abs}
1	—	14.4	11.8	7.0	2.6×10^{-7}	8.9×10^{-9}	7.9×10^{5}
2	—	16.6	11.5	7.6	4.0×10^{-7}	1.5×10^{-8}	5.2×10^{5}
3	Hg	12.6	13.3	11.6	2.0×10^{-6}	5.5×10^{-8}	2.1×10^{5}
4	Si	14.8	12.6	17.2	4.6×10^{-5}	1.4×10^{-6}	1.3×10^{4}
5	Au	17.9	13.3	20.4	8.7×10^{-4}	3.0×10^{-5}	6.8×10^{2}
6	—	16.3	14.6	24.0	1.3×10^{-5}	3.8×10^{-7}	6.3×10^{4}
7	[1]	7.0	6.2	6.6	1.0×10^{-5}	1.6×10^{-7}	4.2×10^{4}
8	[2]	3.52	3.36	1.28	5.9×10^{-6}	6.4×10^{-8}	2.0×10^{4}
9	Al	17.2	15.3	12.4	1.1×10^{-6}	4.5×10^{-8}	2.8×10^{5}
10	Hg	18.7	16.1	21.8	9.4×10^{-5}	3.3×10^{-6}	7.6×10^{4}
11	Au	15.8	14.8	9.0	8.6×10^{-5}	2.8×10^{-6}	3.3×10^{3}

[1] Ohne Zusatz Gesamtdruck 200 mm. [2] Ohne Zusatz Gesamtdruck 100 mm.

Die verwendeten Röhrchen hatten alle sehr nahe 100 cc. Daher sind die angegebenen Konzentrationen (Millimole/l) das Zehnfache der absoluten Menge, und es erübrigt sich die Angabe der letzteren. $\mathbf{E}_{abs}$, die gesamte absorbierte Energie, mußte meist aus der Summe mehrerer $I_o \cdot t$ berechnet werden, deren Faktoren verschieden sind. Es mußte ja von Fall zu Fall erst annähernd ermittelt werden, welche Intensität den einzelnen Röhrchen zugemutet werden durfte, wobei die Nachheizung der Thermosäule durch die Reaktionswärme als Anhalt diente. Die angegebene I_o bezieht sich daher nur auf den Hauptteil jedes Versuchs. **E** ist natürlich einfach mit der linear mittleren Chlorkonzentration berechnet worden.

Die beiden Reihen verhalten sich nicht ganz gleich. Die erste zeigt ohne Zusätze sehr große Ausbeuten, die zweite um eine Zehnerpotenz kleinere. Offensichtlich sind die Gase der letzteren allgemein verunreinigt. Demgemäß ist die Wirkung der Zusätze bei ihnen schwächer. Hg setzt die Ausbeute der ersten Reihe auf $^1/_3$ herab, die der zweiten gar nicht, Au die der ersten auf $^1/_{1000}$, die der zweiten nur auf $^1/_{20}$. Allerdings war in diesem Fall das Gold mit besonderer Sorgfalt gereinigt worden, insbesondere durch kräftiges Erhitzen an der Luft, in fein verteiltem Zustande, während für die erste Reihe käufliches Blattgold verwendet wurde, das, nur im Vakuum erhitzt, vielleicht nicht hinreichend von adhärierenden organischen Stoffen befreit wurde.

Zu der ziemlich kräftigen Wirkung des Siliziumchlorids — Herabsetzung auf $^1/_{50}$ in der ersten Reihe — ist zu sagen, daß seine Konzentration wegen seiner Flüchtigkeit erheblich ist, etwa 20 mm $SiCl_4$ aus 3 mg Si. Der Versuch mit Aluminiumchlorid in der zweiten mäßig gelungenen Füllung verlief sehr merkwürdig. Das Chlorknallgas, in dem sich etwa 6 mg Aluminiumchlorid befanden, reagierte beim Belichten zunächst mit einer sehr beträchtlich größeren Geschwindigkeit als das entsprechende zusatzfreie Gemisch, wie aus dem starken Einfluß der Reaktionswärme auf die direkt darunterliegende Thermosäule zu erkennen war. Als dann aber aus einem nebensächlichen Grunde die Belichtung eine Stunde lang unterbrochen wurde, war danach die Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich auf etwa den Wert für das zusatzfreie Gemisch zurückgegangen. — Trotzdem sich die eingestrahlten Lichtmengen im ersten und zweiten Teil der Belichtung wie 1 : 6 verhielten und im ganzen nur $^1/_3$ des Chlors umgesetzt wurde, zeigte sich die anfänglich schnelle Reaktion noch deutlich in der gegen das Gefäß Nr. 6 verdoppelten Gesamtausbeute, die der der hochaktiven ersten Füllung sehr nahekommt. Eine Erklärung für dieses Verhalten wird dadurch nahegelegt, daß in Gruppe II das mit Aluminiumchlorid gereinigte Chlor die bisher höchste Quantenausbeute gegeben, also nach unseren Erfahrungen in höchster Reinheit vorgelegen hat. Nun weiß man aus dem Studium der Friedel-Craftsschen Reaktion[1],

[1] Z. B. A. Wohl und E. Wertyporoch, Ber. d. D. Chem. Ges. **64**, 1356 (1930).

daß das Aluminiumchlorid organische Halogenverbindungen zu salzartigen Komplexen zu addieren vermag. Bei den hemmenden Verunreinigungen in der Chlorknallgasreaktion handelt es sich sicher um Chlorverbindungen. Ihre Addition, nötigenfalls nur als Adsorbat an dem feinstpulvrigen Sublimat, wäre dann die Ursache für die anfängliche größere Reaktionsgeschwindigkeit in Gefäß 9. Daß nach einigem Abstehen in Anwesenheit der bereits gebildeten Salzsäure die Reaktionsgeschwindigkeit wieder auf den Wert des aluminiumchloridfreien Gases gefallen war, würde sich dann so erklären, daß nun die gebundenen Verunreinigungen durch den in sehr viel größerer Konzentration vorhandenen Chlorwasserstoff aus der Bindung verdrängt wurden.

Die Versuche 6, 7, 8 können nun noch verwendet werden, um wenigstens im groben zu prüfen, ob das bei den feuchten sauerstofffreien Gasen bewährte Gesetz für die Geschwindigkeit der HCl-Bildung auch hier gilt. Es lautet[1]:

$$\frac{d\,[HCl]}{dt} = k \cdot I_{abs.} \cdot [H_2]\,.$$

Die Drucke der drei Röhrchen variieren wie 5:2:1. Als Konstante der Gleichung erhält man, mit $\Delta\,[HCl]$, Δt und linear mittleren Konzentrationen gerechnet,

$$k = 7.4;\ 9.2;\ 6.7\,,$$

ohne Gang und so gut übereinstimmend, wie bei der mäßigen Genauigkeit der Messungen zu verlangen ist.

Die trockenen Gase folgen daher dem gleichen Gesetz wie die feuchten. Das wird durch diese wenigen Versuche zwar nicht mit großer Sicherheit erwiesen, aber es ist ja, wenn die Wasserdampfkonzentration noch bis zum vollständigen Verschwinden keinen Einfluß hat, eine Selbstverständlichkeit.

Die Versuche der Gruppe IV und V fordern noch eine Erörterung der Frage, wie die hemmende Wirkung der Metallchloride zustande kommen kann. Qualitativ erscheint die Antwort leicht; eine Reaktionsfolge

$$\mathrm{Me\,Cl}_n + \mathrm{Cl} = \mathrm{Me\,Cl}_{n-1} + \mathrm{Cl}_2$$
$$2\,\mathrm{Me\,Cl}_{n-1} + \mathrm{Cl}_2 = 2\,\mathrm{Me\,Cl}_n$$

würde sie verständlich machen und würde auch verständlich erscheinen lassen, warum etwa Aluminiumchlorid nicht in diesem Sinne wirkt: daß bei ihm die Bindungsenergie des ersten Chloratoms zu groß ist, um durch die 59 kcal der Bildung des Cl_2 überwunden zu werden, ist durchaus wahrscheinlich. Aber auch Quecksilberchlorid zeigt fast gar keine hemmende Wirkung, obschon

[1] Bodenstein und Unger, Z. phys. Ch. B 11, 268 (1930).

dessen erstes Chloratom bestimmt schwächer gebunden ist als mit 59 kcal, und andererseits ist die Flüchtigkeit des Goldchlorids viel zu gering, um durch diese Vorstellung die hemmende Wirkung verständlich zu machen. Sein Dampfdruck mag, auf Zimmertemperatur extrapoliert[1], etwa 10^{-7} mm betragen; das würde bedeuten, daß jedes Chloratom nur etwa jede Sekunde einmal Gelegenheit hätte, mit einem von $AuCl_3$ zusammenzustoßen, und das würde erst nach 10^5 Gliedern die Ketten abbrechen.

Es ist daher wohl plausibler, daß das Goldchlorid in Form äußerst feinen Staubes den Raum füllt, und daß diese Staubteilchen die Chloratome vernichten. Diese Vorstellung wäre im Einklang mit dem etwas unregelmäßigen Wirkungsgrade des hemmenden Agens, sie wäre im Einklang mit Beobachtungen über ähnlich unregelmäßige Hemmungen, die vor Jahren Süßenguth[2] bei der Phosgenbildung gemacht hat, als er aus Goldchlorid erzeugtes Chlor zu verwenden versuchte, oder den entsprechenden Beobachtungen von Kornfeld und Müller an der Chlorknallgasreaktion[3] und mit denen von Schumacher und Stieger am Phosgen, wo das aus den goldgelöteten Platinventilen mitgeführte Gold die Reaktion störte[4]. Sie hat gegen sich nur das Bedenken, daß diese Staubteilchen in den Versuchen von Coehn und in unseren der Gruppe IV mehrfache Kondensation und Wiederverdampfung des Chlors überstehen müßten. Aber bei näherer Überlegung schwindet für hinreichend feine Stäube diese Schwierigkeit, und wir hoffen demnächst über Versuche am Chlorknallgas mit ganz außerordentlich großen Ausbeuten berichten zu können, bei denen nur noch solche nicht zu beseitigenden Staubteilchen als Beender der Ketten gewirkt haben dürften.

Die ersten Versuche der Coehnschen Schule über diese Trocknungseffekte[5] sind nun nicht mit Chlor aus Goldchlorid gemacht. Hier wurde Chlor aus Kaliumbichromat und Salzsäure entwickelt und dann kondensiert und fraktioniert, und hier wurde ohne erkennbare sonstige Änderung der Versuchsanordnung die bei einer ersten Versuchsreihe erzielte praktisch vollkommene Reaktionslosigkeit der Gase bei einer zweiten durch Zusatz von Wasserdampf in hohe Reaktionsfähigkeit umgewandelt. Diese Versuche zu deuten, ist uns nicht gelungen[6]; experimentell nachgeprüft haben wir sie nicht.

---

[1] Aus den Messungen von W. Biltz, W. Fischer und Juza, Z. anorg. Chemie **176**, 120 (1928).

[2] Süßenguth, Dissertation, Hannover 1925.

[3] Kornfeld und Müller, Z. phys. Ch. **117**, 251, 1925 (besonders S. 78).

[4] Schumacher und Stieger, Z. phys. Ch. B 157, 1931 (besonders S. 164).

[5] Tramm, Z. phys. Ch. **105**, 306 (1923).

[6] Anmerkung bei der Korrektur: Vielleicht war auch hier die Reaktionslosigkeit durch einen aus der Entwicklungsflüssigkeit mitgenommenen Staub bedingt, der dann durch den reichlichen, der Sättigung entsprechenden Wasserdampfzusatz ausgeschieden wurde.

Schluß.

Die vorstehend wiedergegebenen Versuche beweisen mit aller Sicherheit, daß Chlorknallgas auch bei intensivster Trocknung genau so reagiert wie bei Anwesenheit von Wasserdampf, und sie beweisen weiter, daß durch Benutzung der Versuchsanordnung von Coehn und Jung und Heymer die Reaktionsfähigkeit ganz außerordentlich heruntergesetzt werden kann, so daß die Reaktionslosigkeit auch in diesen so einwandfrei erscheinenden Versuchen nicht auf Trockenheit, sondern auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Wie bei den Versuchen von Coehn und Tramm eine analoge Störung der Reaktion durch die Trocknung zustande gekommen ist, können wir freilich nicht angeben, aber wir sind überzeugt, daß auch hier ein kettenabbrechendes Moment vorhanden war, das aus der Beschreibung der Versuchsanordnung nicht zu erkennen ist.

Vielleicht ist es angebracht, noch ein Wort zu sagen darüber, daß bei diesen Arbeiten, die im sichtbaren Licht reaktionslos erscheinenden Gasgemische im ultravioletten mit Ausbeuten reagieren, die wenige Molekeln je Quant betragen — daß es gerade zwei waren, ist niemals beobachtet worden. Es ist durchaus nicht nötig, deswegen dem kurzwelligen Licht besondere Wirkungen zuzuschreiben, die in diesem Falle kaum zu verstehen wären: intensive Belichtung und viel intensivere Absorption im Gebiet um 3000 Å lassen hier viel mehr Ketten beginnen als im Sichtbaren, ähnlich wie diese bei sauberen Gasen länger sind als bei verunreinigten. Das Verhältnis der je Sekunde vom Licht zersetzten Chlormolekeln mag im Ultraviolett sich zu dem im Sichtbaren leicht wie 100 : 1 verhalten, die Kettenlänge bei verunreinigten und reinen Gasen leicht wie 10^4 zu 1. Diese Verhältnisse aber können völlig das begründen, was praktisch als schnelle Reaktion, als Reaktionslosigkeit im Sichtbaren und als Reaktion mit kleiner Quantenausbeute im Ultraviolett erscheint.

Auch aus den Beobachtungen im ultravioletten Licht läßt sich daher nichts ableiten, was im Gegensatz zu der geschilderten Auffassung einen Unterschied im Verhalten feuchter und trockener Gase begründen könnte.

Zusammenfassung.

Es wird im vorstehenden berichtet über Versuche, den Grund der in der Literatur mehrfach behaupteten, insbesondere von Coehn und seinen Mitarbeitern in jüngster Zeit anscheinend sicher erwiesenen Reaktionslosigkeit intensiv getrockneten Wasserstoff-Chlorgemisches zu ermitteln. Das Ergebnis der in mehrfachen Variationen wiederholten Versuche ist, daß intensiv getrocknetes Chlorknallgas beim Belichten geradeso reagiert wie feuchtes. Bei

der einen Gruppe der genannten, völlig einwandfrei erscheinenden Göttinger Versuche konnten Verunreinigungen als Grund der Reaktionslosigkeit nachgewiesen werden, welche die an sich sehr langen Ketten nach wenigen Gliedern abbrechen. Für die andere wurden keine entsprechenden Versuche gemacht, so daß hier der Grund des verschiedenen Verhaltens trockener und feuchter Gase nur vermutungsweise angegeben werden kann.

Lebenslauf

Ich, Friedrich Bernreuther, wurde am 19. Mai 1904 in Pyras (Mittelfranken) als Sohn des Guts- und Brauereibesitzers Georg Bernreuther geboren. Ich besuchte nacheinander die Volksschule in Eysölden, die höhere Kreislandwirtschaftsschule Nürnberg und die Kreisoberrealschule Nürnberg bis zur Reifeprüfung Ostern 1922. Dann studierte ich Chemie an den Technischen Hochschulen in München und Danzig. In Danzig legte ich im Oktober 1925 das Diplomexamen ab und promovierte im April 1928 auf Grund einer Untersuchung „Über Derivate des Asparagindialdehyds" zum Doktor-Ingenieur. Anschließend war ich ein Jahr lang im wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Königsberger Zellstoff und Chem. Werke A.-G. in Wesseling/Rhein als Assistent des Laboratoriumsvorstands angestellt. Vom SS 1929 bis WS 1931/32 war ich als Student der Universität Berlin am physikalisch-chemischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Bodenstein mit der Ausführung der vorliegenden Untersuchung beschäftigt.